

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 7 日  
Date of Application:

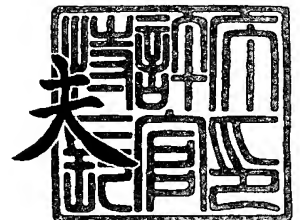
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 7 8 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 7 8 7 2 ]

出      願      人                      N E C ト ー キ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月    4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 TK141210

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー  
トーキン株式会社内

【氏名】 信田 知希

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー  
トーキン株式会社内

【氏名】 紙透 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー  
トーキン株式会社内

【氏名】 三谷 勝哉

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー  
トーキン株式会社内

【氏名】 金子 志奈子

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー  
トーキン株式会社内

【氏名】 吉成 哲也

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000134257  
**【氏名又は名称】** エヌイーシートーキン株式会社  
**【代表者】** 羽田 祐一  
**【電話番号】** 022-308-0011

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 000848  
**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極およびそれを用いた電気化学セル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質導電性基材内部に、粒子状カーボン、繊維状カーボンの少なくともいずれかと、導電性高分子を充填してなることを特徴とする電極。

【請求項 2】 前記多孔質導電性基材は、カーボン繊維からなるシートであることを特徴とする、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】 前記多孔質導電性基材は、50～85%の空孔率を有することを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】 前記粒子状カーボン、前記繊維状カーボンの少なくともいずれかの合計量の、導電性高分子に対する比率が50重量%以下（0を含まない）の混合物を前記多孔質導電性基材内部に充填してなることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 3 に記載のいずれかに記載の電極。

【請求項 5】 前記導電性高分子は、電解液中のイオンと酸化還元反応を起こす、プロトン伝導型高分子であることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の電極。

【請求項 6】 電極の少なくとも一方として、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の電極を用いたことを特徴とする二次電池用電気化学セル。

【請求項 7】 電極の少なくとも一方として、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の電極を用いたことを特徴とするキャパシタ用電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性高分子と導電補助材からなる電極と、これを用いた二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学セルに関する。より詳しくは、急速充放電が可能で、サイクル特性や強度が向上した電極、およびこの電極を用いた電気化学セルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プロトン伝導型高分子を電極活物質として用いた二次電池やキャパシタなどの電気化学セルが提案され、実用に供されている。図4は、従来の電気化学セルの断面図である。

#### 【0003】

図4に示したように、従来の電気化学セルは、プロトン伝導型高分子を電極活物質として含む正極電極6、負極電極7を、正極集電体4上、負極集電体5上に、それぞれ形成し、これらをセパレータ8を介して貼り合わせた構成であり、プロトンのみが電荷キャリアとして機能するものである。また、電解液としてプロトンを与える電解質を含む水溶液または非水溶液が充填されており、ガスケット9により封止されている。

#### 【0004】

正極電極6と負極電極7は、ドーパント添加またはドーパント無添加のプロトン伝導型高分子の粉末などを主成分とする電極活物質、導電補助剤、結着剤、溶媒からなるスラリーを用いて調製する。電極の形成方法としては、前記スラリーを所要サイズの金型に充填して、熱プレス機によって電極を形成する方法(1)、または、前記スラリーの、集電体表面へのスクリーン印刷による膜を、乾燥して電極を形成する方法(2)がある。このように形成した正極電極と負極電極を、セパレータを介して対向配置し、電気化学セルを構成する。

#### 【0005】

電極活物質として使用されるプロトン伝導型高分子としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリフラン、ポリフルラン、ポリチエニレン、ポリピリジンジイル、ポリイソチアナフテン、ポリキノキサリン、ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリインドール、インドール三量体、ポリアミノアントラキノン、ポリイミダゾールおよびこれらの誘導体などの $\pi$ 共役系高分子、ポリアントラキノン、ポリベンゾキノンなどの、含有酸素が共役によりヒドロキシル基になり得る高分子、前記高分子を与えるモノマーの2種以上の共重合で得られるプロトン伝導型高分子などが挙げられ、これらの高分子にドーパントを加えることにより、レドックス対が形成され、導電性が発現するものである。こ

これらの高分子は、その酸化還元電位の差を適宜調整することによって正極および負極活物質として選択使用される。

#### 【0006】

また、電解液としては、酸水溶液からなる水溶液電解液と、有機溶媒に電解質を加えた非水溶液電解液が知られており、プロトン伝導型高分子を用いた電極の場合では、前者の水溶液電解液が特に大容量の電気化学セルを提供できるという点から、多用されている。酸としては有機酸または無機酸が用いられ、無機酸として、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、テトラフルオロほう酸、六フッ化リン酸、六フッ化ケイ酸などが挙げられ、有機酸として、飽和モノカルボン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、p-トルエンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ラウリン酸などが挙げられる。

#### 【0007】

そして、従来の電極形成方法(1)では、電極の薄膜化が困難であり、形状的な制約により電極抵抗率が高くなってしまい、電気化学的な反応において、反応速度が小さく、急速充放電特性が劣るという問題があった。また、従来の電極形成方法(2)では、スラリーの調製やバインダーの選択が難しく、特性的に優れた電極を得るには、工程の複雑化という問題があった。

#### 【0008】

また、前記のスラリーから調製する電極は、乾燥作業や電解液に含浸した場合、割れやひびまたは剥離が生じたりして、集電体との密着性が低下し、接触抵抗や電極抵抗が高くなってしまう問題があった。更に、従来の電極形成方法(1)および(2)に共通して、電気化学的な反応による、プロトン伝導型高分子のドーパントとの反応に伴う膨張や、電解液の含浸による膨潤により、電極強度が低下し、割れやひびが生じて、電気化学セル内部抵抗が増加し、サイクル特性が劣化するという問題があった。

#### 【0009】

一方、下記特許文献1には、導電性基板上に、微粒子状または繊維状で、表面にイオン解離性の基を有するカーボンの少なくともいずれかと、導電性高分子からなる層を形成した電極が開示されている。そして、前記カーボンを界面活性剤

で分散した液の界面活性剤を、酸化または還元することで、カーボンを前記導電性基板上に生成させたり、導電性高分子を電解重合法で生成したりすることで、電極の導電性を向上することができる。

#### 【0010】

さらに、下記特許文献2には、導電性高分子を電極に用いることで、導電性を向上させ、高速充放電が可能な電気二重層キャパシタ用の電気化学セルを得る技術が開示されている。そして、本特許文献にも、粉末状または繊維状の活性炭の表面に、電解重合により導電性高分子を形成する技術が開示されている。

#### 【0011】

これらの特許文献に開示されている方法によれば、電極の導電性を高くすることができるので、これを用いた電気化学セルの充放電特性を向上することができる。しかし、製造工程が複雑になり、製造コストの増加に繋がるという欠点もある。

#### 【0012】

また、特許文献1に実施例として記載されている、導電性高分子を生成させる電極基板は、ステンレスなどの金属系の材質であり、特許文献2には、これに加えてグラファイトなどを用いることができると記載されている。そして、電解重合によって得られた電極膜をそのまま用いるのか、剥離して用いるのかは、特許文献1、2の記載内容からは、不明確な部分はあるが、いずれの実施例も非水溶液電解液を用いた内容である。従って、環境への負荷増加という観点からも、なお改善の余地がある。

#### 【0013】

##### 【特許文献1】

特開 2001-257133号公報

##### 【特許文献2】

特開 2002-25868号公報

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の電極形成方法における第一の課題は、プレス成形による

電極形成では、電極の薄膜化が困難であるために、電極抵抗率が高く、電気化学的な反応において、応答性が劣ることである。また、第二の課題は、スクリーン印刷による成膜方法では、電極と集電体との密着が不十分で、電極強度が低いことから、特性的に優れた成膜電極を作製することが困難であることである。さらに、第三の課題は、電気化学的な反応に伴う、電極の保形性つまり強度が低いことである。

#### 【0015】

従って、本発明の技術的な課題は、導電性高分子を構成要素とする電極における、前記の問題点を解決し、薄型で急速充放電が可能で、しかも十分な強度とサイクル特性を有する電極と、それを用いた電気化学セルを提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するため、電極の構成要素として、たとえば導電性を有する繊維が交絡して三次元構造となった、多孔質導電性基材からなる支持体を用いることを検討した結果なされたものである。

#### 【0017】

即ち、本発明は、多孔質導電性基材内部に、粒子状カーボン、繊維状カーボンの少なくともいずれかと、導電性高分子を充填してなることを特徴とする電極である。

#### 【0018】

また、本発明は、前記多孔質導電性基材が、カーボン繊維からなるシートであることを特徴とする、前記の電極である。

#### 【0019】

また、本発明は、前記多孔質導電性基材が、50～85%の空孔率を有することを特徴とする、前記の電極である。

#### 【0020】

また、本発明は、前記粒子状カーボン、前記繊維状カーボンの少なくともいずれかの合計量の、導電性高分子に対する比率が50重量%以下の混合物を、前記多孔質導電性基材内部に充填してなることを特徴とする、前記の電極である。



## 【0021】

また、本発明は、前記導電性高分子が、電解液中のイオンと酸化還元反応を起こす、プロトン伝導型高分子であることを特徴とする、前記の電極である。

## 【0022】

また、本発明は、電極の少なくとも一方として、前記の電極を用いたことを特徴とする二次電池用電気化学セルである。

## 【0023】

また、本発明は、電極の少なくとも一方として、前記の電極を用いたことを特徴とするキャパシタ用電気化学セルである。

## 【0024】

本発明の電極の特徴は、多孔質導電性基材を支持体として、その空孔にプロトン伝導型高分子と導電補助材、結着剤からなる混合物を充填することで、低い抵抗率と高い強度を有することにある。この特徴は、電極の強度確保のために用いる支持体自体が、導電性を有することに起因する。そして、支持体を構成する多孔質導電性基材としては、カーボン繊維から構成される不織布、またはカーボン繊維の平織りなどで得られる織布、その他のシートが挙げられる。

## 【0025】

また、この多孔質導電性基材においては、空孔率が50～85%であることが望ましい。その理由は、空孔率が50%未満の領域では、空孔に充填できる電極活物質や導電補助材の量が不十分になってしまい、85%を超える範囲では、強度低下により多孔質基材が支持体として機能しなくなるからである。

## 【0026】

電極活物質としての導電性高分子は、従来と同様の化合物が使用可能であるが、導電性高分子と導電補助材の混合比率は、導電性高分子に対し、導電補助材が50重量%以下であることが望ましい。その理由は、50重量%を超える範囲では、特性が実質的に電極として使用できないレベルとなるからである。

## 【0027】

本発明の電極に用いる電極活物質と導電補助材は、調製に際し、溶媒中に溶解、分散させることで二次粒子構造が破壊され、最小粒径単位となる。それを攪拌

し、スラリー調製することで、より均一性の高い混合物となる。その混合物を支持体空孔部に充填させて、溶媒を除去して固化させると、電極活物質間、導電補助材間、電極活物質／導電補助材間の接触面積が最大値に近づき、低抵抗率の電極を得ることができ、電子伝導性が格段に向上する。

#### 【0028】

また、支持体にカーボン材料からなる不織布などの多孔質導電性基材を用いることにより、電解液の含浸量が多くなる。これによって従来技術によって得られる電極に比較して、電極内部のイオン伝導性が向上する。

#### 【0029】

また、本発明の電極には、多孔質導電性基材を支持体として構成要素に用い、その内部に活物質と導電補助材を充填させた構造を付与することから、電極としての強度は、多孔質導電性基材に依存する。その結果、保形性が向上する。このために、電解液含浸時や、ドーパントとの電気化学的な反応に伴う、電極の膨潤、および膨張に起因するひびや割れなどの不具合を防止することが可能となる。

#### 【0030】

これにより、電極抵抗増加を防止し、結果として電気化学セル内部抵抗の上昇を防止することが可能となる。従って、これらの作用により応答性に非常に優れた電極と、これを用いることにより特性が向上した電気化学セルを得ることができる。

#### 【0031】

このような応答性が優れた電極を用いた電気化学セルは、電圧印加時において、フル充電に到達するまでの時間が短縮されること、また、放電時の電圧降下が小さくなることから、充放電に関わる電位の変動比が小さくなる。これによって、電極活物質自体の劣化や、電解液の分解によるガス発生が抑制されるので、充放電のサイクル特性が向上する。特に直列に積層した電気化学セルの場合、電位変動が小さいことで、適正な電位バランスが維持できることから、特性向上に対する効果は大きい。

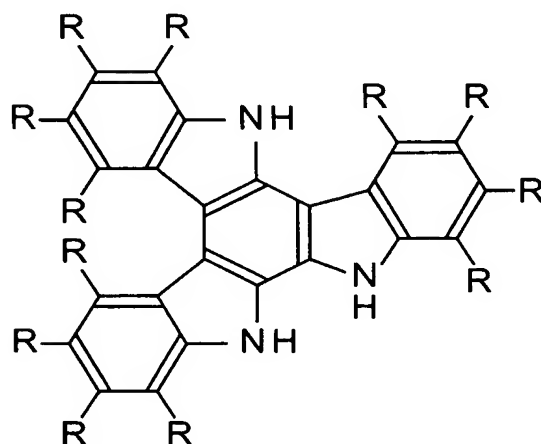
#### 【0032】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の電気学セルの電極の構成は、電極材料中の電極活物質として、プロトン伝導型高分子と導電補助材および結着材からなり、それらを多孔質導電性基材の空孔に充填することを特徴とする。化1には、インドール三量体、化2には、ポリフェニルキノキサリンの化学的な構造を示すが、ここでは、インドール系高分子またはインドール三量体を正極側の電極活物質とし、ポリフェニルキノキサリンを代表とする、キノキサリン系ポリマーを負極側の電極活物質として用いた場合について説明する。

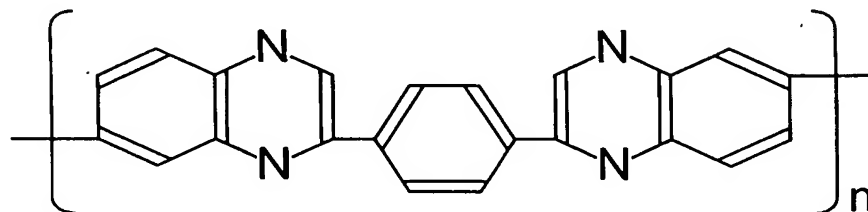
【0033】

【化1】



【0034】

【化2】



【0035】

また、正極側の導電補助剤としては、気相成長法で得られる、平均直径が150 nm、平均長さが16 mmの繊維状カーボン（昭和電工株式会社製：VGCF（商標）、以下繊維状カーボンと記す）を、結着剤としては、ポリフッ化ビニリ

デン（以下、P V D F と記す）を用いた。そして、インドール三量体、繊維状カーボン、P V D F を、69/23/8の重量比でブレンダーを用いて乾式混合した。ただし、前記のように、本発明の電極は、多孔質導電性基材を支持体として用いることから、保形性が優れているので、結着剤は必ずしも用いなくてもよい。

#### 【0036】

この正極電極用材料の混合物と、溶媒のジメチルホルムアミド（以下、DMF と記す）を所要量秤量し、外観が均一になるまで、常温にて攪拌しスラリーを得た。また、ここではDMFを用いたが、正極電極用材料に対して、分散性が高いものおよび溶解性を示す有機溶媒であれば使用可能で、特に限定されるものではない。

#### 【0037】

このスラリーを多孔質導電性基材として用いる、空孔率78%、厚さ80 $\mu$ mのカーボン繊維不織布の空孔に充填させて、充填率が約30%の正極電極を得た。充填方法は、スキージなどを用いる充填作業と、乾燥作業を繰り返す方法と、圧力下にてスラリーを支持体内部に含浸させる方法が有効である。

#### 【0038】

図1は、カーボン繊維不織布の空孔に、インドール三量体と繊維状カーボンが充填された状態を模式的に示した図であり、図1（a）は、充填前の状態、図1（b）は、充填後の状態を示す。図1において、1はカーボン繊維不織布を構成するカーボン繊維、2はインドール三量体、3は繊維状カーボンである。

#### 【0039】

また、図2は、カーボン繊維を平織りにした布の空孔に、インドール三量体と繊維状カーボンが充填された状態を模式的に示した図であり、図2（a）は、充填前の状態、図2（b）は、充填後の状態を示す。図2においても図1と同様に、1はカーボン繊維を平織りにした布を構成するカーボン繊維、2はインドール三量体、3は繊維状カーボンである。

#### 【0040】

一方、負極側の導電補助剤としては、ケッチェンブラックを用いた。この場合

は、電極活物質であるポリフェニルキノキサリンと、ケッチェンブラックを、75/25の重量比で混合した粉末を負極電極用材料とし、多孔質導電性基材の空孔に充填させて、負極電極を作製した。

#### 【0041】

これらの電極を用いたセルの構成は、従来のものと同じである。即ち、図4に示したように、正極集電体4上にプロトン伝導型高分子を電極活物質として含む正極電極6を、負極集電体5上に負極電極7をそれぞれ形成し、これらをセパレータ8介して貼り合わせた構成であり、プロトンのみが電荷キャリアとして機能するものである。

#### 【0042】

また、電解液として、プロトンを与える電解質を含む、水溶液または非水溶液が充填されていて、ガスケット9により封止されている。また、セルの外装形状は、コイン型、ラミネート型等が可能で、特に限定されるものではない。

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下、具体的な実施例として、二次電池の例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0044】

##### (実施例1)

正極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子である5-シアノインドール三量体、また、正極側の導電補助剤として、VGCF、結着剤として平均分子量が1100のPVDFを用いた。これらを69/23/8の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。

#### 【0045】

次に、この混合粉末を10mg秤取し、1mlのDMF中にて、常温で5分間、攪拌して均一に分散させたスラリーを得た。電極の支持体の多孔質導電性基材としては、空孔率45%、厚さ80 $\mu$ mのカーボン繊維不織布を用いた。得られたスラリーを多孔質導電性基材の空孔にスキージを用いて充填し、充填率12%、厚さ100 $\mu$ mの正極電極を得た。これを所要の形状に切断して使用した。

## 【0046】

次に、負極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子であるポリフェニルキノキサリン、導電補助剤として、三菱化学株式会社製のケッチェンブラック：EC-600JDを用いた。これらを71/29の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌・混合した。そして、正極電極と同じ方法にて充填率12%、厚さ100 $\mu$ mの負極電極を得た。溶媒としては、m-クレゾールを用いた。これを所要の形状に切断して使用した。

## 【0047】

電解液として、20wt%硫酸水溶液を用い、厚さ30 $\mu$ mのポリオレフィン系多孔質膜をセパレータとして、上記正極電極および負極電極の電極面を対向させて貼り合わせ、ガスケットで外装した二次電池の電気化学セルを得た。ここで用いるセパレータの厚さは、10～50 $\mu$ mが好ましく、材質はポリオレフィンの他に、陽イオン交換膜などを用いることも可能である。なお、充填率は、電極の密度と、多孔質導電性基材の既知の空孔率から算出した。

## 【0048】

また、図3は、多孔質導電性基材として用いたカーボン繊維不織布の空孔に、インドール三量体と繊維状カーボンが充填された状態を、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真であり、図3(a)は、充填前の状態、図3(b)は充填後の状態を示す。図3から、空孔にインドール三量体と繊維状カーボンが充填されている状態が分かる。また、ここでは、厚さ80 $\mu$ mのカーボン繊維不織布を選択したが、空孔率が50～85%で、カーボン繊維と同等以下の抵抗率を具備するものであれば、用いることが可能である。

## 【0049】

## (実施例2)

電極の支持体の多孔質導電性基材として、空孔率が78%、厚さが80 $\mu$ mのカーボン繊維の不織布を用いた他は、実施例1と同様にして二次電池の電気化学セルを調製した。得られた正極電極は、充填率が20%、厚さが100 $\mu$ mであった。また、負極電極も、充填率が20%、厚さが100 $\mu$ mであった。

## 【0050】

## (実施例 3)

電極の支持体の多孔質導電性基材として、実施例 2 と同じく、空孔率が 78 %、厚さが 80  $\mu\text{m}$  のカーボン繊維の不織布を用いた。実施例 1 および実施例 2 では、正極電極用材料の多孔質導電性基材への充填を、スキージを用いて行ったが、加圧下での含浸法を用いた。この他の条件については、実施例 1 と同様にして二次電池の電気化学セルを調製した。なお、得られた正極電極の充填率は 30 %、厚さは 100  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0051】

## (実施例 4)

電極の支持体の多孔質導電性基材として、空孔率 85 %、厚さ 80  $\mu\text{m}$  のカーボン繊維の不織布を用いた他は、実施例 1 と同様にして二次電池の電気化学セルを作製した。この時、得られた正極電極は、充填率が 25 %、厚さが 100  $\mu\text{m}$  であった。また、負極電極は、充填率が 25 %、厚さが 100  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0052】

## (実施例 5)

電極の支持体の多孔質導電性基材として、空孔率 78 %、厚さ 30  $\mu\text{m}$  のカーボン繊維の不織布を用いた他は、実施例 1 と同様にして二次電池の電気化学セルを調製した。得られた正極電極は、充填率が 20 %、厚さが 50  $\mu\text{m}$  であった。また、負極電極も、充填率が 20 %、厚さが 50  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0053】

## (実施例 6)

実施例 1 と同様にして正極電極および負極電極を作製した。これを各 3 枚ずつ積層して厚さが 300  $\mu\text{m}$  の正極電極および負極電極を作製した。他の条件は、実施例 1 と同様にして二次電池の電気化学セルを調製した。

## 【0054】

## (実施例 7)

正極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子である 5-シアノインドール三量体、また導電補助剤として繊維状カーボン、結着剤として、平均分子量が 1100 の PVDF を選択した。これらを 40/52/8 の重量比にしてブレン

ダーで攪拌、混合した。支持体の多孔質導電性基材は、実施例 2 と同じものを選択し、実施例 1 と同様にして、充填率 20.0%、厚さ 100  $\mu$ m の正極電極を得た。

#### 【0055】

次に、負極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子であるポリフェニルキノキサリン、導電補助剤としてケッチェンブラック：EC-600JD を選択した。これらを 40/60 重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。支持体の多孔質導電性基材は、実施例 2 と同じものを選択し、実施例 1 と同様にして、充填率 20%、厚さ 100  $\mu$ m の負極電極を得た。他は、実施例 1 と同様にして、二次電池の電気化学セルを調製した。

#### 【0056】

(比較例 1)

次に、比較例 1 として、電極をスクリーン印刷で成膜した場合について説明する。正極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子である 5-シアノインドール三量体、また導電補助剤として繊維状カーボン、結着剤として、平均分子量が 1100 の PVDF を選択した。これらを 69/23/8 の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。

#### 【0057】

次に、この混合粉末を 10mg 秤取し、1ml の DMF 中にて、常温で 5 分間、攪拌して均一に分散させたスラリーを得た。これを集電体上に直接、スクリーン印刷することで厚さ 100  $\mu$ m の正極電極を成膜した。

#### 【0058】

次に、負極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子であるポリフェニルキノキサリン、導電補助剤として、ケッチェンブラック：EC-600JD を選択した。これらを 75/25 の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。そして、正極電極と同じ方法にて、厚さ 100  $\mu$ m の負極電極を成膜した。溶媒としては、m-クレゾールを用いた。そして他の条件を、実施例 1 と同様にして、二次電池の電気化学セルを調製した。

#### 【0059】



## (比較例 2)

次に、比較例 2 として、電極を熱プレスで成形した場合について説明する。正極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子である 5-シアノインドール三量体、また導電補助剤として繊維状カーボン、結着剤として平均分子量が 1100 の PVDF を選択した。これらを 69/23/8 の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。これを熱プレス機で厚さ 300  $\mu\text{m}$  のシートに整形し、所要の寸法に切断して正極電極とした。

## 【0060】

次に、負極側の電極活物質として、プロトン伝導型高分子であるポリフェニルキノキサリン、導電補助剤としてケッチェンブラック：EC-600JD を選択した。これらを 75/25 の重量比で秤量し、ブレンダーで攪拌、混合した。これを熱プレス機で厚さ 300  $\mu\text{m}$  のシートに整形し、所要の寸法に切断して負極電極とした。他の条件は、実施例 1 と同様にして、二次電池の電気化学セルを調製した。

## 【0061】

表 1 は、前記実施例および比較例における、電極の形成条件、支持体として用いた多孔質導電性基材の厚さ、電極の厚さ、支持体の空孔率と、電極用材料の充填率をまとめて示したものである。また、表 2 は、電極を構成する材料の比率と、二次電池としての特性をまとめて示したものである。ここで、表 2 の電気化学セル容量は、電極重量 20 mg あたりの換算値である。

## 【0062】

【表 1】

		充填方法	支持体厚さ ／電極厚さ [ $\mu$ m]	支持体 空孔率 [%]	充填率 [%]
実施例	1	スキージ	80 / 100	45	12
	2	スキージ	80 / 100	78	20
	3	スキージ	80 / 100	78	30
	4	スキージ	80 / 100	85	25
	5	スキージ	30 / 50	78	20
	6	スキージ	80×3 / 300	78	20
	7	スキージ	80 / 100	78	20
比較例	1	スクリーン印刷	100	—	—
	2	熱プレス	300	—	—

【 0 0 6 3 】

【表 2】

		混合重量比 (導電性高分子／導電補助材)		エネルギー密度 [mAh／活物質重量]	電気化学セル エネルギー容量 [mAh]
		正極	負極		
実施例	1	69 / 23	71 / 29	91.7	1.1
	2	69 / 23	71 / 29	91.7	1.8
	3	69 / 23	71 / 29	91.7	2.8
	4	69 / 23	71 / 29	91.7	2.3
	5	69 / 23	71 / 29	105.6	2.1
	6	69 / 23	71 / 29	91.7	1.8
	7	40 / 52	40 / 60	91.7	1.0
比較例	1	69 / 23	71 / 29	72.1	1.4
	2	69 / 23	71 / 29	51.2	1.0

## 【0064】

また、図5は、実施例1の電気化学セルにおける、電流値を変化させたときの、充電率と充電時間の関係を示す図、図6は、充電電流が2000Cにおける、実施例1、実施例2、実施例5、実施例6、実施例7、比較例1、比較例2の充電率と充電時間の関係を示す図、図7は、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4、実施例5、実施例6、実施例7、比較例1、比較例2の出力特性を示す図、図8は、実施例1、実施例2、実施例6、実施例7、比較例1、比較例2のサイクル特性を示す図である。これらの表や図から、次のことが明らかである。

## 【0065】

表1、表2に示した結果によると、支持体として用いた多孔質導電性基材の空孔率の差違により、充填率に変化が認められ、空孔率減少に伴い、充填率が減少した。また、電極厚さが同一の場合、電極活物質の重量あたりのエネルギー密度に変化が見られないので、充填率が低下すると電気化学セルエネルギー密度が低下する。従って、50%以上の空孔率が必要であることが分かる。

## 【0066】

図5に示した結果によると、実施例1の電気化学セルは、充放電電流を大きくしても、充放電できる電荷量に顕著な違いが見られないことから、応答性が優れた電極であることが分かる。また、実施例1における実際の容量変化率は、この範囲において50%以内であった。

#### 【0067】

図6に示した結果によると、いずれの実施例においても、同一の充電時間における充電率が、比較例の約2倍になっていて、急速充電特性が優れていることが分かる。実施例5においては、電極の厚さを薄くしたため、実施例1、実施例2よりも急速充電特性が向上していて、電極が薄いことから、表1に示したように、電極活物質重量あたりのエネルギー密度が、他の実施例よりも大きくなり、電気化学セルの電極厚さあたりのエネルギー容量も増加していることが分かる。

#### 【0068】

また、実施例7は、実施例5よりもさらに急速充電特性が優れているが、これは導電補助材を他の実施例よりも多くしたためで、それに応じて電気化学セルのエネルギー容量は低下している。

#### 【0069】

図7に示した結果からは、比較例が500Cまでの放電が限界であるのに対し、いずれの実施例も、約7倍の電流レートにおいても、放電可能であることが認められ、出力特性が優れていることが分かる。また、実施例6と実施例7の出力特性に、実施例1ないし実施例5との差違が見られるのは、実施例6の電極は、厚さが80 $\mu$ mの多孔質導電性基材を積層したものであり、実施例7の電極は、電極活物質と導電補助材の比が、他の実施例よりも小さいためである。

#### 【0070】

図8には、実施例として、実施例1、実施例2、実施例6、実施例7のみ示した。これは、実施例3ないし実施例5の結果が、実施例2とほぼ同一であったからである。図8に示した結果からは、いずれの実施例も、サイクル特性においては顕著な差がなく、10000サイクルでの容量変化率が、比較例よりも20%前後向上していることが分かる。

#### 【0071】

また、前記試験を実施した後の電気化学セルを分解して電極を目視観察したところ、実施例では、試験前後で外観に大きな変化は認められず、ひびや割れなどの欠陥は認められなかった。これに対し、比較例 1 の電極は、脆くなり一部、割れによる欠陥が認められた。このような電極の保形性の差が特性向上の要因の一つであると考えられる。

#### 【0072】

なお、上記の実施例では、電極活物質に 5-シアノインドール三量体とポリフェニルキノキサリンを用いているが、これらに限定されるものではなく、所要の特性を具備した導電性高分子であれば、使用可能である。特に、プロトン伝導性を有するポリマーであれば電解液中のイオンとの酸化還元反応により、化学的なエネルギーを貯蔵できるので、電気化学セルの大容量化に対応できる。

#### 【0073】

##### 【発明の効果】

以上、説明したように、本発明の電極を用いることによって、急速充放電に優れ、かつサイクル特性と強度に優れた電気化学セルを提供することができる。これは、支持体として用いる多孔質導電性基材の空孔に、スラリー状の電極材料を充填させることにより、低抵抗率かつ保形性が優れた電極を得ることができること、多孔質導電性基材を用いることで電解液含浸量の増加が図れ、電極内部における電子伝導性とイオン伝導性の格段の向上が可能となることによるものである。

#### 【0074】

これによって、従来技術の電極に比べ、応答性に非常に優れた電極を得ることができる。また、支持体として用いる多孔質導電性基材の厚さの選択により、任意の膜厚を有する電極が容易に作製可能であることがわかり、特に電極の薄膜化の手段として、本発明が有用であることは明らかである。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

カーボン繊維不織布の空孔にインドール三量体と繊維状カーボンが充填された状態を模式的に示す図。図 1 (a) は充填前の状態を示す図。図 1 (b) は充填

後の状態を示す図。

【図 2】

カーボン繊維を平織りにした布の空孔に、インドール三量体と繊維状カーボンが充填された状態を模式的に示す図。図 2 (a) は充填前の状態を示す図。図 2 (b) は充填後の状態を示す図。

【図 3】

カーボン繊維不織布の空孔にインドール三量体と繊維状カーボンが充填された状態の走査型電子顕微鏡写真。図 3 (a) は充填前の状態を示す図。図 3 (b) は充填後の状態を示す図。

【図 4】

従来の電気化学セルの断面図。

【図 5】

実施例 1 の電気化学セルにおける、電流値を変化させたときの、充電率と充電時間の関係を示す図。

【図 6】

充電電流が 2000 C における、実施例 1、実施例 2、実施例 5、実施例 6、実施例 7、比較例 1、比較例 2 の充電率と充電時間の関係を示す図。

【図 7】

実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6、実施例 7、比較例 1、比較例 2 の出力特性を示す図。

【図 8】

実施例 1、実施例 2、実施例 6、実施例 7、比較例 1、比較例 2 のサイクル特性を示す図。

【符号の説明】

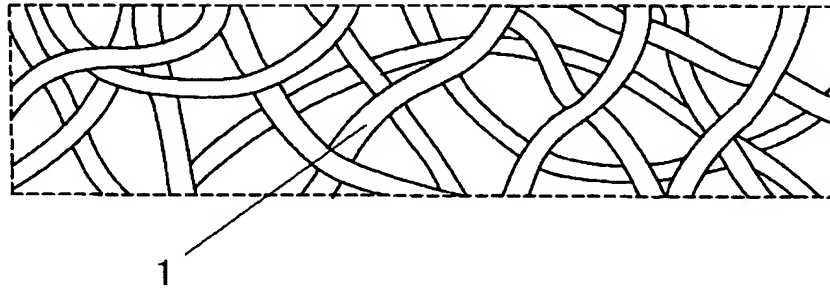
- 1     カーボン繊維
- 2     インドール三量体
- 3     繊維状カーボン
- 4     正極集電体
- 5     負極集電体

- 6 正極電極
- 7 負極電極
- 8 セパレータ
- 9 ガスケット

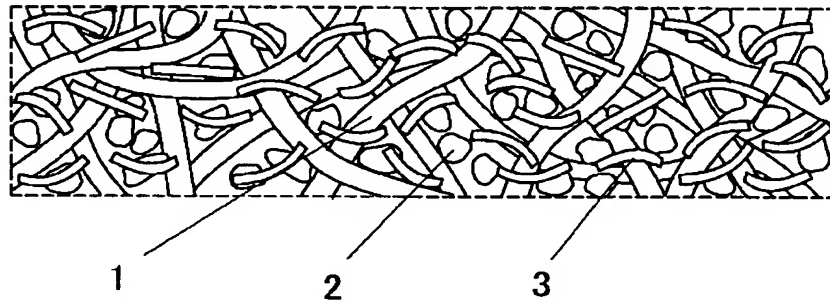
【書類名】 図面

【図 1】

(a)



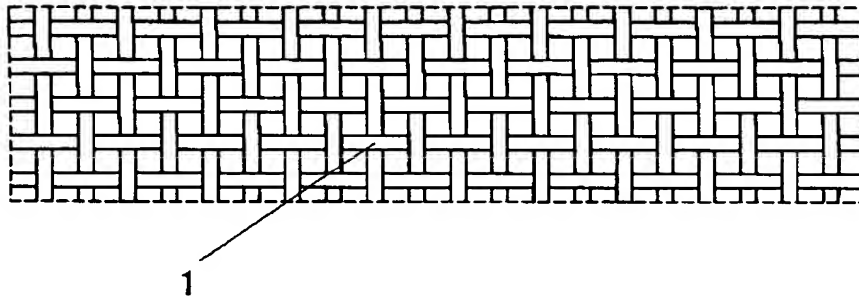
(b)



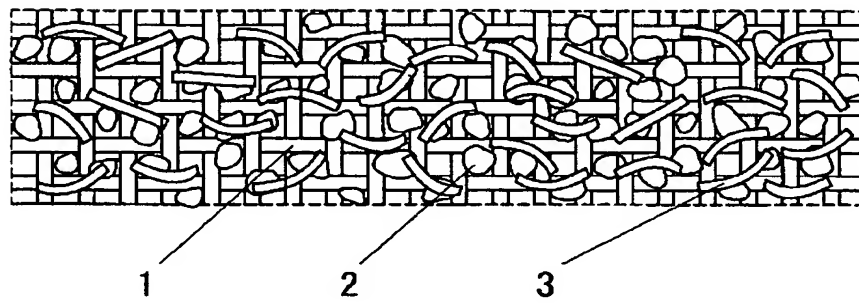


【図 2】

(a)

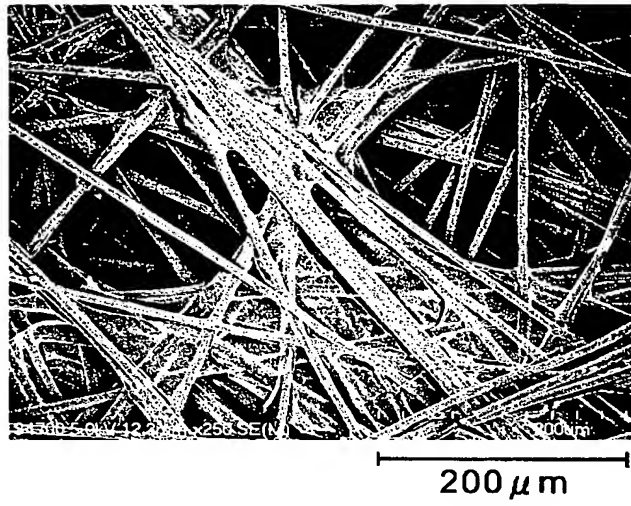


(b)

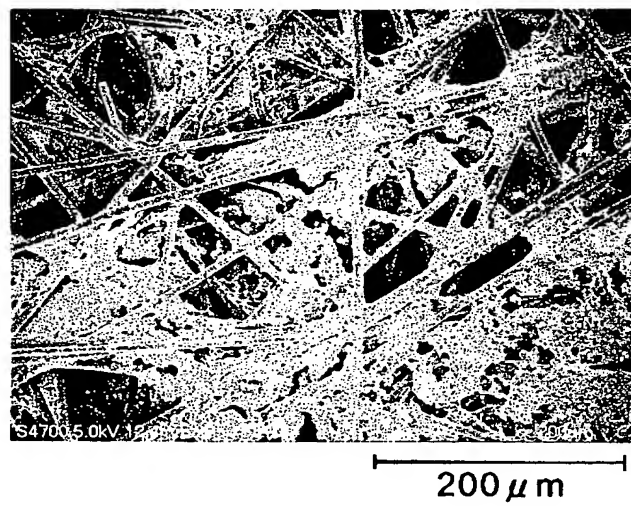


【図 3】

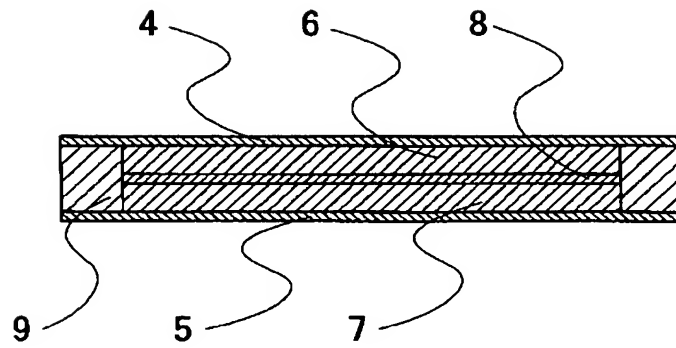
(a)



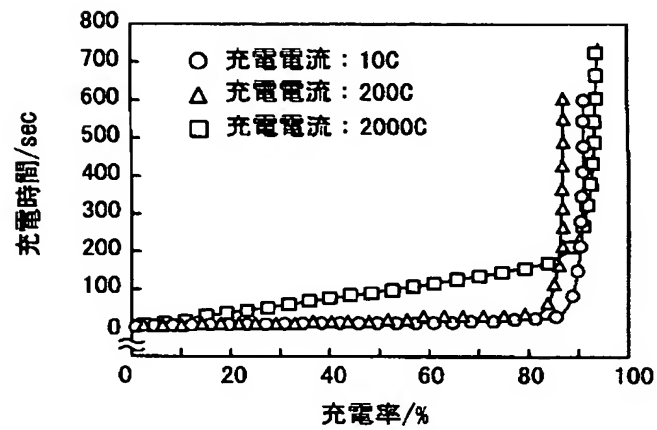
(b)



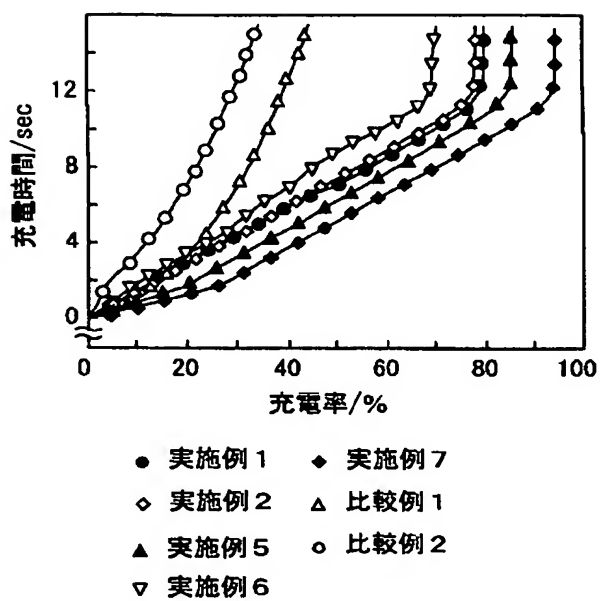
【図 4】



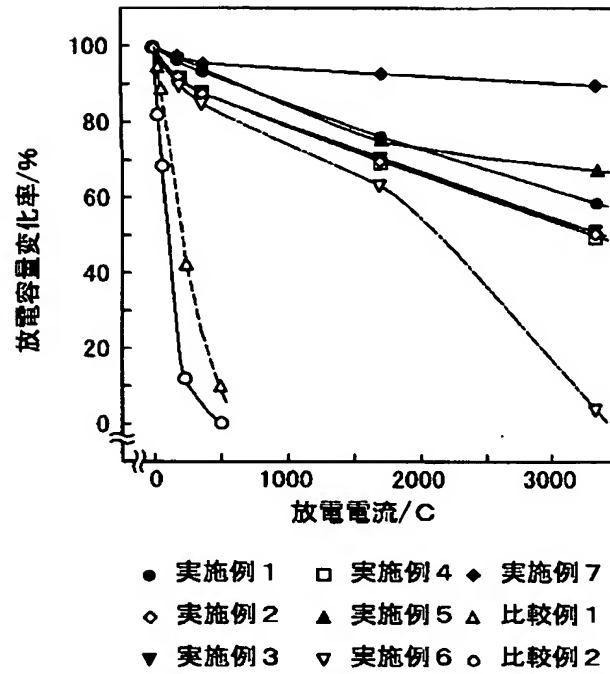
【図 5】



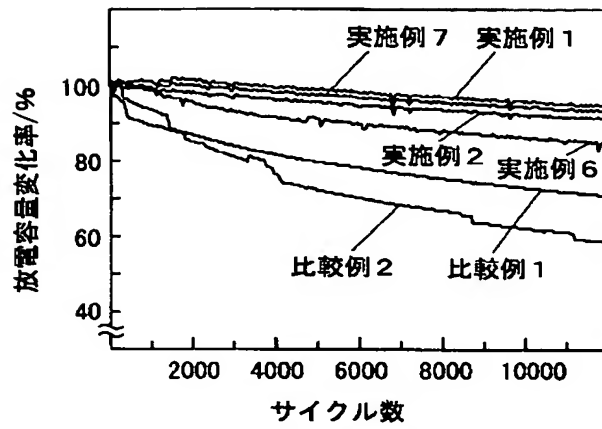
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性高分子を構成要素とし、薄型で急速充放電が可能で、しかも十分な強度を有する電極と、それを用いた電気化学セルを提供すること。

【解決手段】 たとえばカーボン不織布のような、多孔質性で導電性を有する基材の空孔に、導電性高分子を主成分とする電極活物質と、導電補助材からなる混合物を充填することによって電極を得る。導電性の基材を用いることで、電極の抵抗率を低減するので、急速充放電が可能になるとともに、基材が補強材として機能するので、電極の強度や保形性が向上し、電極の薄型化が可能となる。導電性高分子として、プロトン伝導型高分子を用いることで、大容量化に対応できる。また、これを電極として用いることで、電気化学セルの特性が向上する。

【選択図】 なし



特願 2003-087872

出願人履歴情報

識別番号

[000134257]

1. 変更年月日            2002年    4月    1日  
   [変更理由]            名称変更  
                            住 所        宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号  
                            氏 名        エヌイーシートーキン株式会社
  
2. 変更年月日            2003年    7月    9日  
   [変更理由]            名称変更  
                            住 所        宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号  
                            氏 名        NECトーキン株式会社